(19)日本国特許庁 (JP) (12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許番号

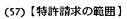
特許第3221756号 (P3221756)

(45)発行日 平成13年10月22日(2001.10.22)

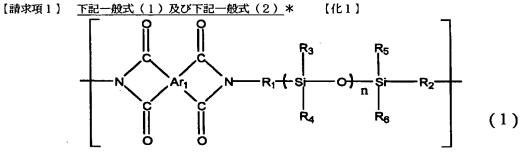
(24)登録日 平成13年8月17日(2001.8.17)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ			
C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/0	08 Z		
5/06		5/06			
7/00		7/0	00		
163/00		163/	00		
H05K 3/38		H05K 3/3	38 E		
			請求項の数4(全 10 頁)		
(21)出願番号	特顧平4-361176	(73)特許権者	000006644		
			新日鐵化学株式会社		
(22)出願日	平成4年12月28日(1992.12.28)		東京都品川区西五反田七丁目21番11号		
		(72)発明者	大森 史博		
(65)公開番号	特開平6-200216		福岡県北九州市小倉北区中井4丁目7-		
(43)公開日	平成6年7月19日(1994.7.19)		2 -201		
審査請求日	平成10年12月21日(1998, 12, 21)	(72)発明者	和田 幸裕		
			福岡県北九州市八幡西区鷹見台1丁目4		
			-1		
		(72)発明者	湯浅 正敏		
			福岡県北九州市小倉北区中井4丁目7-		
			1 -203		
		(74)代理人	100082739		
			弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)		
		審査官	安藤 達也		
			最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 プリント基板用耐熱性接着剤フィルム及びその使用方法並びにこれを用いたプリント基板の製造 方法



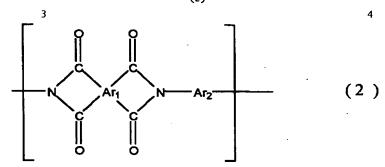
* で表される繰り返し単位を有し



(但し、Ar,は4価の芳香族基を示し、R,及びR,は2価 の炭化水素基を示し、R, ~R, は炭素数1~6価の炭化水

1

素基を示し、nは1~20の整数を示す) 【化2】



(但し、Ar,は4価の芳香族基を示し、Ar,は2価の芳香 10 族基を示す)繰り返し単位中のAr2の1~10モル%が 下記一般式(3)

[化3]

$$\begin{array}{ccc}
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & &$$

(但し、Ar,は3価又は4価の芳香族基を示し、Xは水酸 基、アミノ基又はカルボキシル基を示し、mは1又は2 を示す)で表されるエポキシ基と反応性を有する官能基 20 を有する2価の芳香族基であるシリコンユニットを有す るポリイミド樹脂であって、一般式(1)/一般式 (2)で表される繰り返し単位の組成比(モル比)が4 3/57~10/90である有機溶剤に可溶なポリイミ ド樹脂70~99重量%及びエポキシ樹脂1~30重量 %よりなる(但し、エポキシ樹脂硬化剤を含有しない) プリント基板用耐熱性接着フィルム。

【請求項2】 エポキシ樹脂が、エポキシ当量500以 下の範囲である請求項1記載のブリント基板用耐熱性接 着剤フィルム。

【請求項3】 一般式(3) におけるXが水酸基である 請求項1又は2記載のプリント基板用耐熱性接着剤フィ ルム。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のプリン **卜基板用耐熱性接着剤フィルムを被接着物の間に挿入** し、圧力1~100kg/cm²、温度20~250℃ の条件で熱圧着することを特徴とするプリント基板の製 造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はプリント基板用耐熱性接 着剤フィルムに関し、特にシリコンユニットを有する有 機溶剤に可溶なポリイミド樹脂とエポキシ樹脂からなる 新規なプリント基板用耐熱性接着剤フィルムに関するも のである。

[0002]

【従来の技術】プリント配線基板としては、従来より紙 -フェノール樹脂、ガラス繊維-エポキシ樹脂からなる 基板あるいはポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフ

られている。

【0003】また、近年、電気・電子機器、精密機器の 分野において用いるプリント配線板においては、配線占 有面積が小さくなり、このため多層配線基板の需要はま すます高くなっている。ブリント配線基板を積層して多 層配線板を作成したり、異種の回路材料を複合化する工 程においては、種々の接着剤あるいは接着剤フィルムが 用いられている。

【0004】このような接着剤としては、ガラス繊維等 の織物にエポキシ系あるいはビスマレイミド系樹脂を含 浸させたプリプレグ状接着剤が知られている。しかし、 これらは可撓性が不十分であり、寸法安定性に劣る等の 問題があった。また、従来よりアクリロニトリルブタジ エンゴム/フェノール樹脂、フェノール樹脂/ブチラー ル樹脂、アクリロニトリルブタジエンゴム/エポキシ樹 脂等の接着剤が提案されている(特開平4-29393 号公報、特開平4-36366号公報、特開平4-41 581号公報)。しかし、これらの接着剤は、耐薬品 性、耐熱性が充分ではなく熱劣化が大きく、吸湿はんだ 耐熱性が不十分で、スルーホール形成のためのドリル孔 30 空け加工時のスミアの発生等の加工性の点でも充分では なかった。

【0005】また、近年耐熱性に優れたポリイミド系接 着剤も提案されている。例えばUSP4、543、29 5に開示されている熱可塑性ポリイミド接着剤が知られ ている。しかし、このようなポリイミドは、銅あるいは ポリイミドフィルム等の基材同士を接着させ、満足でき る接着強度を得るためには250℃以上の熱圧着温度を 必要としているため実用性の面で難点があった。

【0006】低温での熱圧着を行うためジアミノポリシ 40 ロキサンと芳香族テトラカルボン酸を原料とするポリイ ミドを用いた接着剤が提案されている(特開平4-23 879号公報)。しかし、このようなポリイミド単体で は接着強度が充分でなく、信頼性に劣るという欠点があ

【0007】接着強度に優れたポリイミド系接着剤とし ては、特開昭52-91082号公報にフレキシブルブ リント配線板用銅張フィルムの製造用接着剤として、ボ リアミドイミドとエポキシ樹脂とからなるフィルム接着 剤が開示されている。しかしながら、このようなフィル タレートフィルム等と金属箔を貼り合わせたものが用い 50 ムは多層プリント配線板製造等の回路が形成された凹凸

面同士の接着に用いた場合、回路面への充填性が充分で なく、はんだ浴に対する耐熱性を充分に得ることができ ない。

【0008】とのため、多層ブリンド基板用接着剤、カ バーレイフィルム用接着剤として、250℃以下の低温 圧着が可能で、しかも接着強度、耐薬品性、耐熱性、吸 湿はんだ耐熱性、配線加工時の寸法安定性等に優れた材 料が求められるようになってきた。

[0009]

下の熱圧着条件で、耐熱性、吸湿はんだ耐熱性、加工性 等に優れたプリント基板用耐熱性接着剤フィルムを提供 することを目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、シリ コンユニットを有するポリイミド樹脂70~99重量% 及びエポキシ樹脂1~30重量%よりなり、且つ、エポ キシ樹脂硬化剤を含有しないプリント基板用耐熱性接着 剤フィルムであり、シリコンユニットを有するポリイミ 繰り返し単位を有し、その組成比が一般式(1)/一般 式(2)=43/57~10/90であり、一般式 (2)中のAr,の1~10モル%が後記一般式(3)で 表されるエポキシ基と反応性を有する官能基を有する2 価の芳香族基である有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂で*

* <u>ある。</u>

【0011】本発明において使用するエポキシ樹脂は、 ボリイミド樹脂との混合が可能であれば特に限定はされ ないが、好ましくはエポキシ当量が500以下の範囲で ある液状又は粉末状エポキシ樹脂である。エポキシ当量 が500を超えると接着強度及び耐熱性が低下する。 と のようなエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノー ルA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレ ンピスフェノール、4、4'ービフェノール、2、2' 【発明が解決しようとする課題】本発明は、250℃以 10 ービフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン等のフェ ノール類、あるいは、トリスー(4-ヒドロキシフェニ ル) メタン、1, 1, 2, 2 -テトラキス (4-ヒド ロキシフェニル) エタン、フェノールノボラック、0-クレゾールノボラック等の3価以上のフェノール類、又 は、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビス フェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化物が ある。これらのエポキシ樹脂は1種または2種以上を混 合して使用することができる。

【0012】本発明において、シリコンユニットを有す ド樹脂は後記一般式(1)及び一般式(2)で表される 20 るポリイミド樹脂としては、フイルム成形性が良好な溶 剤可溶性ポリイミドを用いることが望ましい。溶剤可溶 性を有するポリイミドとして好適に用いられる例として は、下記一般式(1)

【化4】

(但し、Ar,は4価の芳香族基を示し、R,及びR。は2価の炭化水素基を 示し、R。~R。は炭素数1~6の炭化水素基を示し、nは1~20の整数 を示す)

(但し、Ar」は4価の芳香族基を示し、Ar2は2価の芳香族基を示す)

で表される繰り返し単位を有し、好ましくは上記一般式 50 (2)におけるArょのうち少なくとも1モル%が下記

(但し、Ar。は3価又は4価の芳香族基を示し、Xは水酸基、アミノ基、カ ルボキシル基を示し、mは1又は2を示す)

で表される芳香族基を有するポリイミド樹脂である。 【0013】上記一般式(1)及び(2)で表される繰

ン及び芳香族ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物と を反応させることにより得られる。 【0014】テトラカルボン酸二無水物の具体例とし て、好ましくは3,3',4,4'-ジフェニルエーテ

ルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジ

フェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無 水物、2,2',2,3'-ベンゾフェノンテトラカル ボン酸二無水物が挙げられる。他にテトラカルボン酸二 無水物成分の一部として、3,3',4,4'-ビフェ※20 【化7】

※ニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸 り返し単位を有するポリイミド樹脂はジアミノシロキサ 10 二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン 酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボ ン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカル ボン酸二無水物、3,3,6,7-アントラセンテトラ カルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナントレン テトラカルボン酸二無水物、4,4'-(ヘキサフルオ ロイソビリデン) フタル酸二無水物等を併用することも

> 【0015】ジアミノシロキサンとしては、下記一般式 (4)

$$H_2N-R_1 \xrightarrow{R_3} i -O_{\stackrel{}{\underset{}{\overset{}{\underset{}}{\overset{}{\underset{}}{\overset{}{\underset{}}{\overset{}{\underset{}}{\overset{}{\underset{}}{\overset{}}{\overset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}{\overset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\overset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{$$

(但し、尺」及び尺₂は2価の炭化水素基を示し、尺。~尺。は炭素数1 ~6の炭化水素基を示し、nは1~20の整数を示す)

で表されるジアミノシロキサンが用いられる。具体例し [化8] て、好ましくは 30

$$\begin{array}{c} {}^{9} & {}^{C}H_{3} & {}^{C}H_{3} \\ {}^{H}_{2}N + {}^{C}H_{2} + {}^{1}_{3} + {}^{1}_{3} + {}^{1}_{3} + {}^{1}_{3} + {}^{1}_{4} + {}^{1}_{3} + {}^{1}_{4} + {}^{1}_{3} + {}^{1}_{4}$$

等が挙げられる。 これらのジアミノシロキサンの平均 n 数は、好ましくは1~20の範囲であり、より好ましく は5~15の範囲である。との範囲より少ないと耐熱性 接着剤フィルムの充填性が低下するので好ましくない。 また、この範囲より多いと接着性が低下するので好まし 30 ビス (4-アミノフェノキシフェニル) スルホン、4, くない。これらのジアミノシロキサンを用いてポリイミ ド樹脂中にシリコンユニットを導入することにより、本 発明の耐熱性接着剤フィルムに、加熱圧着時の流動性を 与え、プリント基板回路面への充填性を向上させること ができる。

【0016】また、芳香族ジアミンの具体例としては、 m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、 4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジ アミノジフェニルメタン、ベンジジン、4,4'ージア ミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェ 40 い。 ニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホ ン、4、4'ージアミノジフェニルエーテル、3、3' -ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノー p-ターフェニル等が挙げられるが、有機溶剤に対する 可溶性を向上させる目的で、2,2-ビス(3-アミノ

フェノキシフェニル) プロパン、2、2-ビス(4-ア ミノフェノキシフェニル)プロパン、3、3-ビス(3 -アミノフェノキシフェニル) スルホン、4,4-ビス (3-アミノフェノキシフェニル) スルホン、3,3-4-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、 2, 2-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)へキサ フルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェノキ シフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1、3-ビス(4 -アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4-(p-フェニ レンジイソプロピリデン) ピスアニリン、4,4-(m -フェニレンジイソプロピリデン) ビスアニリン等の3 つ以上の芳香環を有するジアミンを用いることが好まし

【0017】さらに、上記芳香族ジアミンの一部にエポ キシ樹脂と反応性を有する官能基を有する下記一般式 (3)

【化9】

$$-A r_3 \frac{1}{(X)_m}$$

(3)

12

(但し、Ar。は3価又は4価の芳香族基を示し、Xは水酸基、アミノ基、カ

ルボキシル基を示し、mは1又は2を示す)

で表されるジアミンを配合することがより好ましい。こ のようなエポキシ樹脂に対して反応性官能基を有する芳 香族ジアミンとしては、2,5-ジアミノフェノール、 ジヒドロキシ) ジアミノビフェニル、4,4'-(2, 2'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)へキサフ ルオロプロパン、3、3'、4、4'-ビフェニルテト ラアミン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニ ルエーテル、4、4'-(3、3'-ジカルボキシ)ジ フェニルアミン、3、3'ージカルボキシー4、4'ー ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられるが、特に好 ましくは4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジフェ フェニルアミンである。これらの芳香族ジアミンを用い ることにより加熱圧着時にエポキシ樹脂と反応し架橋構 造を形成するため、本発明の耐熱性接着剤の接着強度、 耐薬品性をさらに向上させることができる。上記エポキ シ樹脂に対して反応性官能基を有する芳香族ジアミンは 全芳香族ジアミンの少なくとも1モル%以上用いること が好ましく、特に好ましくは1~10モル%の範囲であ る。

【0018】ポリイミド樹脂は上記ジアミノシロキサン 及び芳香族ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物を溶 30 媒中で反応させ前駆体樹脂を生成したのち加熱閉環させ ることにより前記一般式(1)及び(2)で表される繰 り返し単位を有するポリイミド樹脂を製造できる。この とき一般式(1)及び(2)で表される繰り返し単位の 構成比が(1)/(2)=43/57~10/90の範 囲であることが好ましい。この範囲外では本発明の効果 が得られない。

【0019】上記シリコンユニットを有するポリイミド 樹脂とエポキシ樹脂との配合割合は、ポリイミド樹脂7 0~99重量%、エポキシ樹脂1~30重量%の範囲で ある。この範囲で配合することにより、ポリイミド樹脂 本来の特性を低下させることなく、耐熱性、接着性をさ らに向上させることができる。

【0020】また、本発明のプリント基板用耐熱性接着 フィルムは、エポキシ樹脂硬化剤を含まない。エポキシ 樹脂硬化剤の具体例としては、フェノールノボラック、 0-クレゾールノボラック、フェノールレゾール等のフェ ノール類、ジエチレントリアミン等のアミン類、無水ピ ロメリット酸、無水フタル酸等の酸無水物類などが挙げ られる。

【0021】上記シリコンユニットを有するポリイミド 樹脂は、エポキシ樹脂を硬化させる作用も有するが、本 発明ではポリイミド樹脂として扱い、硬化剤とは区別さ

【0022】本発明においては、上記各成分の他に、必 要に応じて、従来より公知の硬化促進剤、カップリング 剤、充填剤、顔料等を適宜配合してもよい。

【0023】上記各成分よりなる本発明の耐熱性接着剤 はフィルム状に成形して用いられるが、従来公知の方法 を用いてフィルム化することが可能である。好適な成形 方法の例としては、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂及び その他の成分よりなる樹脂を溶媒に溶解し、得られた樹 脂溶液を、表面が剥離処理された金属箔、ポリエステル ニルアミン、4,4'-(2,2'-ジヒドロキシ)ジ 20 フィルム、ポリイミドフィルム等の基材上に従来公知の 方法によりコーティングした後、乾燥し、基材から剥離 することにより本発明のプリント基板用耐熱性接着剤フ ィルムとすることができる。

> 【0024】上記フィルム成形工程で用いられる溶媒と して代表的なものとしては、N、N-ジメチルホルムア ミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチ ルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシ アセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2 - ピロリドン等のアミド系溶媒、テトラヒドロフラン、 ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレング リコールジエチルエーテル、ジオキサン、ャーブチロラ クトン、キシレノール、クロロフェノール、フェノー ル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロ ソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、トル エン、キシレン、メチルエチルケトン等のエーテル、エ ステル、アルコール系溶媒を挙げることができる。ま た、フィルム成形時の溶媒として、前記ポリイミド樹脂 製造時に用いた溶媒をそのまま使用してもなんら差し支 40 えない。

> > 【0025】本発明の耐熱性接着剤フィルムの好適な使 用方法としては、例えばフレキシブルプリント回路基 板、ガラス繊維-エポキシ配線基板、紙-フェノール配 線基板、金属、樹脂基材等の被接着物の間に、本発明の 耐熱性接着剤フィルムを挿入し、温度20~250℃、 圧力1~100kg/cm²の条件で熱圧着し、好まし くはさらに50~250℃の温度で所定時間熱処理し、 エポキシ樹脂を完全に硬化させることにより、被接着物 の間に接着層を形成させる方法が挙げられる。

50 [0026]

【作用】本発明のプリント基板用フィルムに用いられるシリコンユニットを有するポリイミドは溶剤可溶性であるためエポキシ樹脂との複合化が可能であるとともに、シリコンユニットを有するため熱圧着時に良好な流動性を示し、被接着物に対して優れた充填性及び密着性を有する。また、エポキシ樹脂と反応性を有する芳香族ジアミンを用いることによりエポキシ樹脂と架橋し、強度、耐熱性にも優れた接着層を形成できるという特徴を有する。また、ガラス転移点が低いため、従来のポリイミド系接着剤に比べてはるかに低温で接着できる。

[0027]

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に詳しく説明する。なお、本実施例で用いた略号は以下の化合物を示す。

ODPA: 3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

DSDA: 3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

BTDA: 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

BPDA: 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカル ボン酸二無水物

BAPP: 2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル) プロパン

BAPS: ビス (4-アミノフェノキシフェニル) スルホン

mBAPS: ビス(3-アミノフェノキシフェニル) スルホン

BisAM: 1, 3-ビス (アミノイソプロビル) ベンゼン

DABP: 3, 3' -ジアミノベンゾフェノン

HAB: 4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ) ジアミ ノビフェニル

oDAP: 2, 5-ジアミノフェノール

HFP: 2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン

PSX-A:平均分子量740のジアミノシロキサン

PSX-B: 平均分子量1000のジアミノシロキサン

PSX-C:平均分子量1240のジアミノシロキサン

PSX-D:平均分子量2000のジアミノシロキサン 40

DGEBA: ビスフェノール型Aエポキシ樹脂

oCNB:o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

BCNB: ブロモクレゾールノボラック型エポキシ樹脂

PNB: フェノールノボラック樹脂

【0028】実施例1

14

11のセパラブルフラスコにODPA37.14g (0.11モル)、N-メチル-2-ピロリドン200 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル200g を装入し、室温で良く混合した、次にPSX-A31. 56g(n=8.4、0.04モル)を滴下ロートを用いて滴下し、この反応溶液を攪拌下で氷冷し、o-DA P1.52g(0.01モル)、BAPP30.25g (0.07モル)及びHAB1.04g(0.005モル)を添加し、室温にて2時間攪拌し、ポリアミック酸 溶液を得た。このポリアミック酸溶液を190℃に昇温 し、20時間加熱、攪拌し、対数粘度0.9d1/gのポリイミド溶液を得た。

【0029】次に、得られたポリイミド溶液の固形分7 5重量部に対し、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油 化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)25重 量部を混合し、2時間室温にて攪拌させて、接着剤樹脂 溶液を調製した。この樹脂溶液をガラス板上に塗布し、 乾燥してフィルム化し、耐熱性接着剤フィルムとした。 このフィルムのガラス転移点は120℃、窒素雰囲気下 20 での5%重量減少温度は450℃であった。さらに、こ のフィルムについて引張強度、比誘電率、体積抵抗をJ IS C 2330に基づいてそれぞれ測定した。結果 を表2に示す。

【0030】とのようにして得られた耐熱性接着剤フィルムを2枚のポリイミドフィルム(鐘淵化学(株)製、アビカル)の間にはさみ、200℃、60分間、25kg/cm²の条件下で圧着試験を行ったところ、180℃ビールテストによる接着強度は2.6kg/cmであった。また、同様にして2枚の酸化処理した銅箔の間にはさんみ、同一条件で熱圧着し、180℃ビールテストによる接着強度を測定したところ1.8kg/cmであった。また、銅箔を接着した後300℃のはんだ浴中に30秒間浸漬したのち、その接着状態を観測したが、ふくれ、はがれ等の不良は観察されず、良好なはんだ耐熱性を示した。

【0031】実施例2~10

表1に示す組成で実施例1と同様にして表1に示す組成でフィルムを調製し、その諸特性を測定した。結果を表2に示す。

【0032】比較例1~5

実施例と同様にして表1に示す組成でフィルムを調製し、その諸特性を測定した。結果を表2に示す。

[0033]

【表1】

16

表 1

				ZX 1		·	
			ペリイミド樹脂(質			エポキシ樹 脂	エポキシ樹 脂硬化剤
		芳香族テト ラカルポン 酸 (モル)	芳香族ジアミ (モル)	×	ジアミノシ ロキサン (モル)	(重量%)	(重量%)
	1		7 5 .			DGEBA	<u> </u>
	1	ODPA 0.11	BAPP 0.07 HAB	0. 005	PSX-A0, 035	2 5 ·	
,	2		8 0			o C N B	
	۲	ODPA 0.11	BAPP 0.07 HAB	0.005	PSX-A0.035	20.	
	3		8 0			o C N B	·
		ODPA 0.11	BAPS 0.06 HAB	0,003	PSX-B0. 047	20	
実	4		7.0	· .		o C N B	PNB
	· ·	DSDA 0.12	BAPP 0.07 HAB	0.004	PSX-A0. 036	2 0	1 0
施	5		8 0			BCNB	
765		DSDA 0.11	BAPS 0.06 oDA	P 0.005	PSX-CO. 045	2 0	·
	6		8 0			B C·N B	
91		DSDA 0.13	mBAPS 0.06 HFP	0.004	PSX-DO. 046	2 0	
	7		8 0			o C N B	
		DSDA 0.11	BisaM O. 07 HAB	0.005	PSX-A0. 035	2 0	
	8		7 5			o C N B	
		BPDA 0.11	BISAM O. 07 HAB	0.005	PSX-A0. 035	2 5	
	9		7 5			DGEBA	
		BTDA 0.12	mBAPS 0.06 HAB	0.005	PSX-A0. 035	2 5	·
	10		7 0			o C N B	PNB
	10	ODPA 0.11	BAPP 0.07 HAB	0.005	PSX-A0, 035	2 0	1 0
	1		100			 .	
		BTDA 0.10	DABP 0.10				
胜	2		1 0 0 .	·			
	٠ 	ODPA 0.11	BAPP 0.07 -		PSK-AO. 040		
較	3		9 5	<u>. </u>		DGEBA	
		DSDA 0.11	BAPP 0.06 -		PSX-A0. 050	5	
例	4		1.00			 .	·
73		DSDA 0.11	BAPP 0.10 HAB	0. 01			
	5		9 5			DGEBA	
		DSDA 0.11	BAPP 0.10 HAB	0. 01		5	

[0034]

【表2】

はがれ、外観を検査

ふくれ、

間浸漬後、

鱼度 外観を検査 ご谷に 3.0 秒間

18

17 0 0

				Ψ.	承	番	室					丑	2	室	
	1	2	3	4	5	စ	7	∞	6	10	-	2	က	4	5
ガラス転移温皮(で)	120	125	145	140	165	170	130	150	155	145	360	130	140	170	165
熱分解温度 (で)	450	410	430	445	410	420	410	430	450	432	520	460	450	470	440
引張強度 (k g / c m²)	7.2	7.4	6.0	7.6	6.8	5.7	7.5	7.1	6.7	7.0	14.0	7.5	6.3	13.3	13.0
比誘電率	3.1	2.9	3.0	2.9	3.0	3.1	3.9	3.0	3.1	3.2	3.4	3.0	3. 1	3.2	3.2
体徵抵抗率 (×10 ¹⁵ .0 c m)	2	3	2	3	2	2	2	2	2	2	8	,1	2	2 ··	2
接着強度!) (kg/cm)	1.8	1.5	1.8	1.8	1.9	1.8	1.6	1.5	1.6	1.9	0.4	0.5	0.7	0.6	1.7
接着強度。) (kg/cm)	1. 2	1.0	1.2	1.1	1.3	1.2	1.2	1.1	1.1	1.3	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1
接着強度 ⁹⁾ (kg/cm)	2.6	2.4	2.2	2.4	2.6	2.4	2.2	2.0	2.0	2.6	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5
はんだ耐熱性40(で)	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	260	270	260	240	250
はんだ耐熱性50(で)	300	290	300	300	290	300	300	280	290	300	240	250	240	022	230

ピーふ間 ∞∞枚無⇔ 1に浸 るるム間日 すずル初日 対対イの名 的語がはする

【0035】実施例11

裘

ポリイミドフィルムの両面に銅により回路が形成された フレキシブルプリント回路基板2組を用意し、その間に 実施例1で得られた耐熱性接着剤フィルムを挿入し、温 度200℃、圧力25kg/cm²、60分間の条件で 熱圧着した後、スルホールを形成して多層プリント配線 板を製造した。スルホール形成の際にスミア等の発生も なく良好なスルホールが得られた。この多層プリント配 線板を300℃のはんだ浴に30秒間浸漬したが、ふく 50 【0037】

れ、はがれ等の不良は観察されなかった。

【0036】実施例12

実施例8と同様にして、実施例10で得られた耐熱性接 着剤フィルムを用いて多層プリント配線板を製造した。 スルホール形成の際にスミア等の発生もなく良好なスル ホールが得られた。この多層プリント配線板を300℃ のはんだ浴に30秒間浸漬したが、ふくれ、はがれ等の 不良は観察されなかった。

19

【発明の効果】本発明のブリント基板用耐熱性接着材フィルムは、ボリイミド本来の優れた耐熱性、電気特性を損なうことなく、従来のボリイミド系接着剤に比べ低温での熱圧着が可能となる。従って、本発明によるプリン*

* ト基板用耐熱性接着材フィルムは多層プリント基板用接着剤、複合回路基板用接着剤、カバーレイフィルム用接着剤等に好適に用いるととができる。

20

フロントページの続き

(72)発明者	和田 恵一郎			
	神奈川県横浜市磯子区洋光台1丁目11番	(56)参考文献	特開	平4-36321 (JP, A)
	13 117号		特開	昭63-99580 (JP, A)
(72)発明者	下瀬 真		特開	平2-158681 (JP, A)
	千葉県君津市八重原1338-1		特開	平3-14890 (JP, A)
(72)発明者	中島 賢二		特開	平5-156231 (JP, A)
	千葉県君津市八重原1338-1		特開	平5-140526 (JP, A)
(72)発明者	大久保 美佐緒		特開	平5-32950 (JP, A)
	千葉県木更津市東中央3-6-18		特開	平6-128462 (JP, A)
			特開	平5-311143 (JP, A)
			特開	平6-172716 (JP, A)
			特開	平6-176622 (JP, A)
			特開	平5-25452 (JP, A)
			特開	平5-25453(JP, A)
			特開	平5-125345 (JP, A)
			特開	平5-311142 (JP, A)
			特開	平5-140525 (JP, A)
			特開	平5-140524 (JP, A)
			特開	平5-311144 (JP, A)
			特開	平4-168157 (JP, A)
			特開	平4-168156 (JP, A)
			特開	平4-214786 (JP, A)
			特開	平5-179224 (JP, A)
			特開	平6-172736 (JP, A)
	·		特開	平5-339555 (JP, A)
			特開	昭63-156857(JP, A)
			特開	平3-159006 (JP, A)
			特開	昭60-76558 (JP, A)
			特開	平4-370996 (JP, A)
				_

(58)調査した分野(Int.Cl.', DB名)

C09J 1/00 - 201/10

特開 平5-9441 (JP, A)

H05K 1/00 - 13/08